

Stilbenequinone의 합성과 전자 수송(II)

Synthesis and Electron Transport of Novel Stilbenequinone(II)

조종래*, 김명환**, 양중헌**, 김범준***, 정수태*, 손세모*

(Chong-Rae Cho*, Myoung-Hwan Kim**, Jong-Heon Yang**, Beom-Jun Kim***, Su-Tae Chung*, Se-Mo Son*)

Abstract

We have synthesized novel stilbenequinone derivatives(ASQ, PSQ) and investigated the properties of their electron drift mobility. Characteristics of the ionization potential I_p and electron affinity E_a of the ASQ were investigated by determining both oxidation and reduction potentials. There were estimated $I_p = 7.1$ eV and $E_a = 3.6$ eV. The electron drift mobility of ASQ mixture(R:t-Bu 10wt%) was $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ at $6.15 \times 10^5 \text{ V/cm}$ and $1.3 \mu\text{m}$ thickness.

Key Words : Stilbenequinone, Electron drift mobility, Ionization potential, Electron affinity

1. 서 론

최근, 유기 화합물은 능동소자를 위한 새로운 전자공학 재료로서 인식되어져 왔다. 분자적으로 분산된 고분자 필름은 유기 전하 이동 재료로 많은 관심을 받아왔다. 특히 방향족 아민과 히드라존 유도체와 같은 전자 도너로 도핑된 고분자 필름은 전자사진을 위한 유기 광 수송체에서 홀 이동 물질로 널리 이용되어 왔으나 우수한 전자 이동능력을 가진 전자 수송체 재료는 많이 개발되지 못했다. 분자적으로 분산된 고분자 필름의 전자 이동도는 실용화 단계($10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)에 이르지 못하고 있다. 그 이유의 하나로 기존의 단층 필름으로 사용할 때 고분자 바인더와의 낮은 상용성을 들 수 있다.¹⁾ 이미 실용화 단계에 있는 홀 이동물

질에 대응하는 전자 이동물질을 개발하는 것은 아주 매력적이다. 그러나 일반적으로 대부분의 전자 수송체는 용해도가 낮고 바인더 고분자와의 상용성이 낮은 특성을 가지고 있다. 그러므로 이러한 기능을 위해서 전자 이송체는 고분자와의 높은 상용성을 가져야 함과 동시에 높은 전하 이동 능력을 가져야 한다.

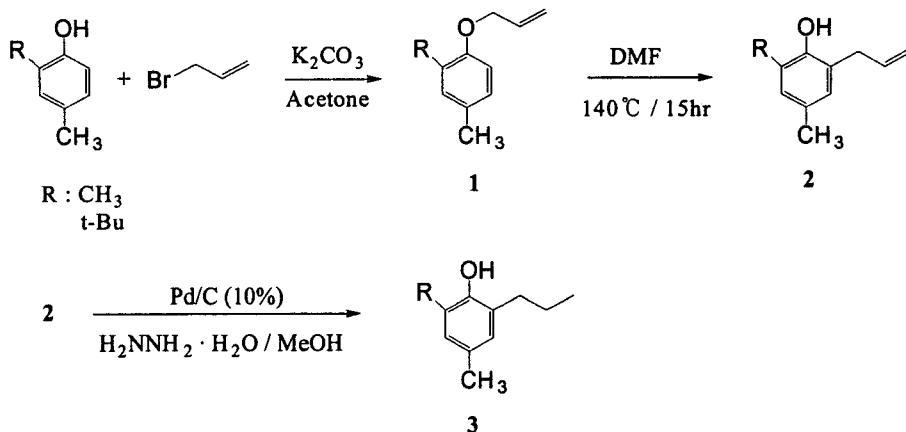
전보에 발표한 3,5-Di-t-butyl-3',5'-di-methyl stilbenequinone(BMSQ)의 전자 이동도는 $10^{-6} \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)}$ 으로 비교적 우수하였다.²⁾ 따라서 본 연구에서는 용해도와 바인더 고분자와의 상용성을 더욱 더 높이기 위해서 새로운 Stilbenequinone 유도체를 합성하여 이들의 전자 이동도를 측정하였다.

2. 실험

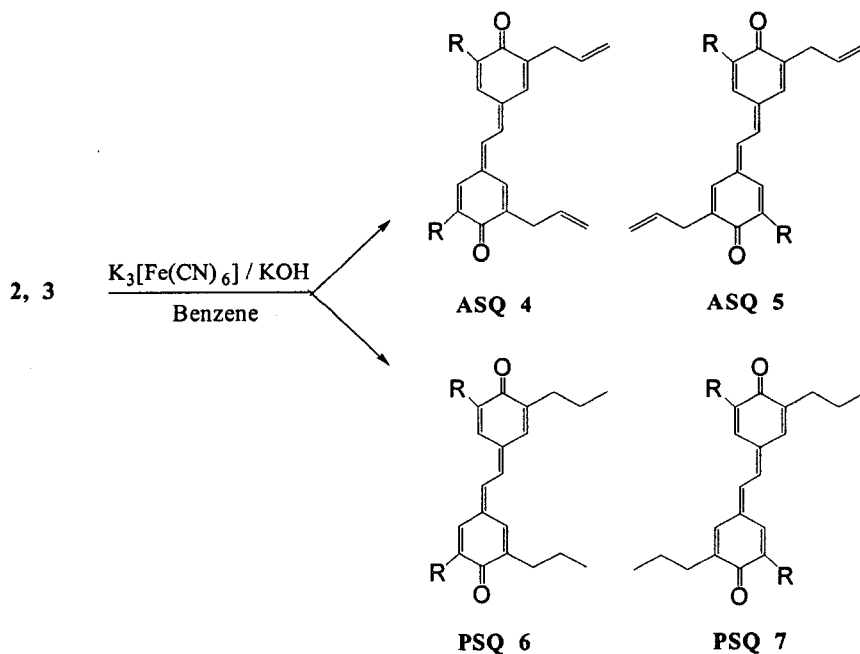
2.1 합성

Cresol 유도체와 Allylbromide등 본 연구에 사용된 출발물질과 용매들은 aldrich사로부터 구입하였으며 정제 없이 사용하였다.

* : 부경대학교 전자공학과
(부산광역시 남구 대연3동
TEL : 051-620-6451
E-mail : chungst@mail.pknu.ac.kr)
** : 부경대학교 인쇄정보공학과
*** : 삼성전자 디지털프린팅사업부



Scheme 1



Scheme 2

2-allyl-cresol 유도체의 합성: 2-allylcresol 유도체의 합성은 문헌³⁾에 따라 합성하였다. TLC 상으로 Cleizen rearrangement된 것을 확인 후 정제 없이 다음 반응으로 진행하였다.

2-Propyl-cresol 유도체의 합성: 500ml 둥근 삼구 플라스크에 2-allyl-cresol(0.1 mol) 유도체, NH₂NH₂ · H₂O (0.3mol), dry-CH₃OH (100ml)를 혼합하고 Pd/C (10% :10mmol)를 천천히 넣고 칼슘관을 냉각기에 설치하여 6hr reflux 하였다. 반응

종료 후 감압 필터로 용매를 제거하여 정략적으로 2-propyl-cresol 유도체를 얻었다.

Stilbenequinone 유도체의 합성: Stilbenequinone 유도체(ASQ, PSQ)는 문헌⁴⁾에 따라 합성하였으며, TLC 및 NMR의 측정결과 allyl기 및 propyl기가 cis 및 trans의 상태로 도입되어 이량체가 존재하였으며 본 논문에서는 이들을 분리하지 않고 실험에 사용하였다.

2.2 측정 및 시료의 제작

전기화학적 특성을 알아보기 위해 Cyclic Voltammetric(WPG 100, WonATech co.)을 사용하여 Redox potential를 측정하였다. 시료는 전해질인 Tetrabutylammonium perchlorate(0.3mol)이 포함된 Dry Acetonitrile 안에 ASQ(R:t-Bu) (10^{-6} mol)을 용해시켰다. Working 전극으로 백금을, counter 전극으로 백금 spiral을 사용하였으며, reference 전극으로는 Ag/Ag^+Cl^- 을 사용하였다. 샘플의 정확한 산화지점과 환원지점을 알기 위해 전압의 주사 속도를 10mV/sec~100mV/sec로 변화하면서 측정하였다.

Stilbenequinones 유도체의 전자 드리프트 이동도를 측정하기 위하여 TOF(Time Of Flight) 기법으로 측정하였으며 시료는 그림 1에 나타내었다.²⁾

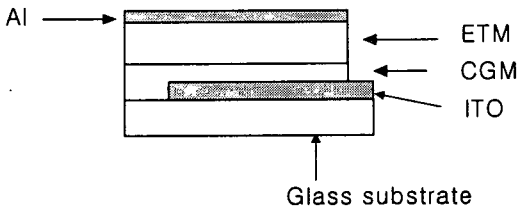


Fig. 1. Schematic of layered structure employed in the time of flight technique.

3. 결과 및 고찰

이온화 에너지 I_p 와 전자친화력 E_a 의 산화 환원의 측정으로 구할 수 있으며, 이것은 전기화학적 위치에너지의 공간 레벨에 관계되어 I_p 와 E_a 가 정의되며 다음과 같이 나타낸다.⁵⁾

$$I_p = (E'_{ox} + 4.4) \text{ eV}$$

$$E_a = (E'_{red} + 4.4) \text{ eV}$$

여기서 E'_{ox} 와 E'_{red} 는 각각 Ag/Ag^+Cl^- 기준전극에 대한 산화와 환원의 시작 위치 에너지이다.

그림 2는 ASQ의 순환 전압전류 특성이다. 환원 반응을 알아보기 위해 0V~2V의 전압범위에서 10mV/sec의 주사 속도로 행한 결과이며 환원 시작점은 약 -0.6V이었고 환원 피크는 약 -1.4V에서 관측되었다. ASQ의 전자친화도(E_a)는 3.8eV를 나타내었다.

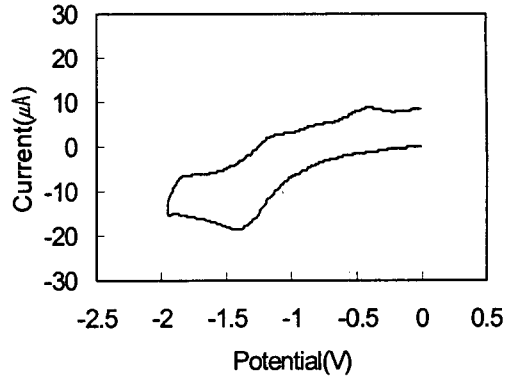


Fig. 2. Cyclic voltammogram of ASQ(R:t-Bu, 10wt%) at 20mV/sec as a function of voltage range.

그림 3은 ASQ(R:t-Bu 10wt%)의 전자 드리프트 이동도의 전계 의존성을 나타내었다. 전계 증가에 따라 이동도는 선형적으로 증가하였으며, 전자의 드리프트 이동도는 전계 $6.15 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 에서 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (두께 $1.3 \mu\text{m}$)를 나타내었다. 이는 BMSQ의 $3.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (전계 $3.7 \times 10^5 \text{ V/cm}$, 두께 $4.3 \mu\text{m}$)보다 10배정도 높게 나타났다.²⁾

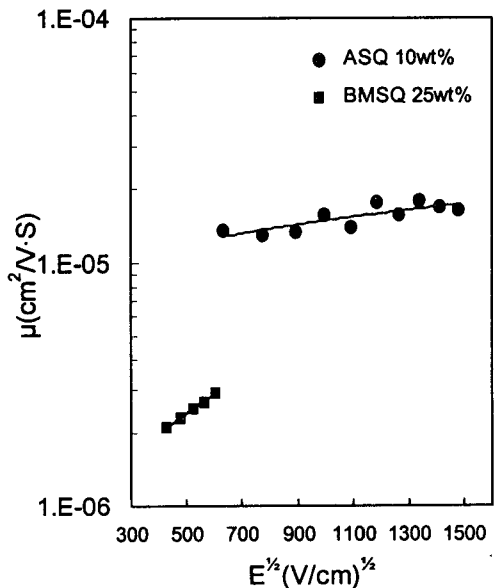


Fig. 3. The Logarithm of the mobility vs $E^{1/2}$ with ASQ(R: t-Bu, 10wt%)

본 논문에서는 새로운 Stilbenequinone 유도체 (ASQ, PSQ)를 합성하여 전자 수송 층으로서의 전자 드리프트 수송에 대한 특성을 연구하였다.

20mV/sec의 주사 속도로 행한 순환 전압 전류법에서 환원 시작점이 약 -0.6V이었으며 환원 피크는 약 -1.4V로 전자 친화도(E_a)는 3.8eV를 나타내었다. ASQ(R:t-Bu 10wt%)시료의 전자 드리프트 이동도는 전계 $6.15 \times 10^5 \text{V/cm}$ 에서 $1.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] Y. Yamaguchi, H. Tanaka, and M. Yokoyama, "A New Electron-transport Active Compound: 3,5-Dimethyl-3',5'-di-t-butyl-4,4'-diphenylquinone", J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 222-223, 1990.
- [2] 조종래, 정재훈, 손세모, 김강언, 정수태 "Stilbenquinone이 도핑된 고분자 박막의 전자 이동도" 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집 vol. 2, no 2, pp. 870-873, 2001
- [3] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith and A. R. Tatchell, "VOGEL'S: Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman scientific and Technical, FIFTH EDITION, pp. 976-978, 1989
- [4] C. D. Cook, N.G. Nash and H.R. Flanagan "Oxidation of Hindered Phenols. III. The rearrangement of the 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxy Radical" Contribution from the Department of Chemistry, the Univ. of Vermont, 77, pp.1793-1785, 1955
- [5] S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran and E. P. Woo "Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly (9,9-dioctylfluorene)", Appl. Phys.: Lett. 73, pp. 2453-2455, 1998